

## WO0032710

Publication Title:

PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAY AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET

Abstract:

16e6 Abstract of WO0032710

A pressure-sensitive adhesive composition curable with actinic energy rays which comprises a copolymer comprising 0.1 to 30 wt.%, preferably 0.1 to 3 wt.%, structural units derived from an imide (meth)acrylate represented by general formula (1) and 70 to 99.9 wt.%, preferably 97 to 99.9 wt.%, structural units derived from an ethylenic monomer such as an alkyl (meth)acrylate having a C4-12 alkyl group. In formula (1), R<1> and R<2> each independently is hydrogen or C1-4 alkyl, one of R<1> and R<2> is hydrogen and the other is C1-4 alkyl, or R<1> and R<2> are bonded to each other to form a carbon ring; R<3> is C1-6 alkylene; R<4> is hydrogen or methyl; and n is an integer of 1 to 6. The pressure-sensitive adhesive composition is usable as one-pack type, has excellent storage stability, and does not necessitate any step such as heating or aging when used. The cured article obtained therefrom is excellent in bonding strength and holding power, is substantially odorless, and is extremely suitable for use in pressure-sensitive adhesive sheets, etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

PCT

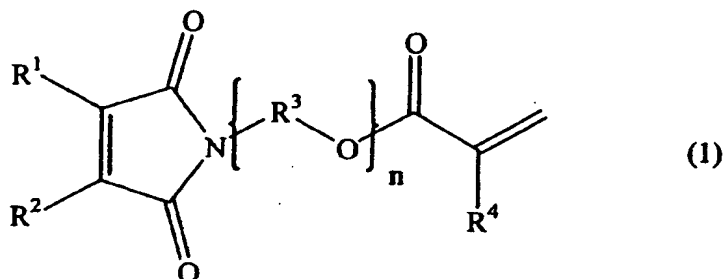
世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<b>(51) 国際特許分類7</b> C09J 135/00, 133/06, 7/02	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO00/32710  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年6月8日(08.06.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP99/06650 <b>(22) 国際出願日</b> 1999年11月29日(29.11.99) <b>(30) 優先権データ</b> 特願平10/355340 1998年11月30日(30.11.98) JP <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)(JP/JP) 〒105-8419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 岡崎栄一(OKAZAKI, Eiichi)(JP/JP) 実松徹司(JITSUMATSU, Tetsuji)(JP/JP) 〒455-0027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社 名古屋総合研究所内 Aichi, (JP) <b>(74) 代理人</b> 井出正威(IDE, Masatake) 〒102-0076 東京都千代田区五番町3-1 五番町グランドビル9階 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, JP, KR, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAY AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET</b>  <b>(54)発明の名称</b> 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物及び粘着シート  <div data-bbox="483 1360 1079 1612"><p style="text-align: right;">(I)</p></div> <b>(57) Abstract</b> A pressure-sensitive adhesive composition curable with actinic energy rays which comprises a copolymer comprising 0.1 to 30 wt.%, preferably 0.1 to 3 wt.%, structural units derived from an imide (meth)acrylate represented by general formula (1) and 70 to 99.9 wt.%, preferably 97 to 99.9 wt.%, structural units derived from an ethylenic monomer such as an alkyl (meth)acrylate having a C <sub>4-12</sub> alkyl group. In formula (1), R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> each independently is hydrogen or C <sub>1-4</sub> alkyl, one of R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> is hydrogen and the other is C <sub>1-4</sub> alkyl, or R <sup>1</sup> and R <sup>2</sup> are bonded to each other to form a carbon ring; R <sup>3</sup> is C <sub>1-6</sub> alkylene; R <sup>4</sup> is hydrogen or methyl; and n is an integer of 1 to 6. The pressure-sensitive adhesive composition is usable as one-pack type, has excellent storage stability, and does not necessitate any step such as heating or aging when used. The cured article obtained therefrom is excellent in bonding strength and holding power, is substantially odorless, and is extremely suitable for use in pressure-sensitive adhesive sheets, etc.		

(57)要約

下記一般式(1)で表されるイミド(メタ)アクリレート0.1~30重量%好ましくは0.1~3重量%、及び炭素数4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート等のエチレン性不飽和基含有単量体70~99.9重量%好ましくは97~99.9重量%を構成単量体単位とする共重合体からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。



(式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、 $R^3$ は炭素数1~6のアルキレン基で、 $R^4$ は水素原子又はメチル基であり、 $n$ は1~6の整数である。)

本発明の粘着剤組成物は、1液型の組成物として使用可能で、保存安定性に優れ、更には使用に際して加熱・熟成等の工程を必要としない。また、その硬化物は、優れた接着力及び保持力を有し、臭気がほとんど無く、粘着シート等の用途に極めて好適である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LJ	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GDE	グレナダ	LV	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ガンビア	MC	モナコ	TD	チャド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア		旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	US	米国
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク						

## 明 細 書

### 活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物及び粘着シート

#### 技術分野

本発明は、溶剤型又はエマルション型の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物及び当該粘着剤組成物から形成された粘着剤層を有する粘着シートに関するものであり、これらを使用する技術分野で賞用され得るものである。

#### 背景技術

従来、粘着剤組成物、特にアクリル系溶剤型粘着剤組成物は、保持力を向上させるために、主成分であるアクリル系重合体を架橋したものをを用いることが多い。当該架橋のために用いられる架橋剤としては、常温で速やかに反応するポリイソシアネート化合物等が通常用いられている。又、当該粘着剤組成物は、通常基材に塗布した後乾燥して粘着層を形成し、粘着シートとして使用されることが多い。

しかしながら、従来の粘着剤組成物は、架橋剤を配合した１液型の組成物では、架橋剤のポリイソシアネート化合物が常温で反応してしまい、保存安定性が低下するため、アクリル系重合体と架橋剤とを別々に使用する二液型の組成物として使用することが多い。しかしながら、二液型の組成物でも、可使時間に制限があったり、場合によっては使用前に一部架橋が進行してしまうため、塗工性を損なうという問題を有するものであった。

一方、アクリルエマルション型粘着剤組成物においても、用途によっては粘着剤の凝集力を向上させる目的で、水溶性のエポキシ樹脂等の架橋剤を併用して、二液型組成物とする場合があるが、この場合は、基材に塗布した後に、加熱又は長時間に渡る熟成工程を必要とするため、製

造し難いものであった。

従来の粘着剤組成物の問題を解決する組成物として、(メタ)アクリレートからなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物が知られている。当該粘着剤組成物は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線の照射により架橋硬化するものであるため、1液型の組成物として使用可能なものである。

しかしながら、当該組成物は、その硬化物の臭気の問題を有するものであった。即ち、従来の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は硬化性が不十分なものが多く、硬化物中に残存する未反応モノマーのため臭気が発生することがあった。又、組成物を紫外線により硬化させる場合には、組成物に光重合開始剤を配合する必要があるが、当該紫外線硬化型の組成物は、硬化性に優れる組成物であっても、光重合開始剤の分解物が硬化物中に残存するため、その硬化物が臭気を有するものであった。

本発明者らは、1液型での使用が可能で且つ保存安定性に優れ、その使用に際して加熱・熟成等の工程を必要とせず、さらには、その硬化物が、優れた接着性を有し、しかも臭気の無い粘着剤組成物及び粘着シートを見出すため鋭意検討を行ったのである。

#### 発明の開示

本発明者らは、種々の検討の結果、特定構造のイミド(メタ)アクリレートを構成単量体単位とする共重合体を含む組成物が、光重合開始剤を配合しなくとも、又は光重合開始剤の配合割合が少なくとも、紫外線の照射により優れた硬化性を有し、その硬化物がほとんど臭気がない上、加熱・熟成等の工程も不要で、且つ、粘着剤としての性能にも優れていることを見出し、本発明を完成した。

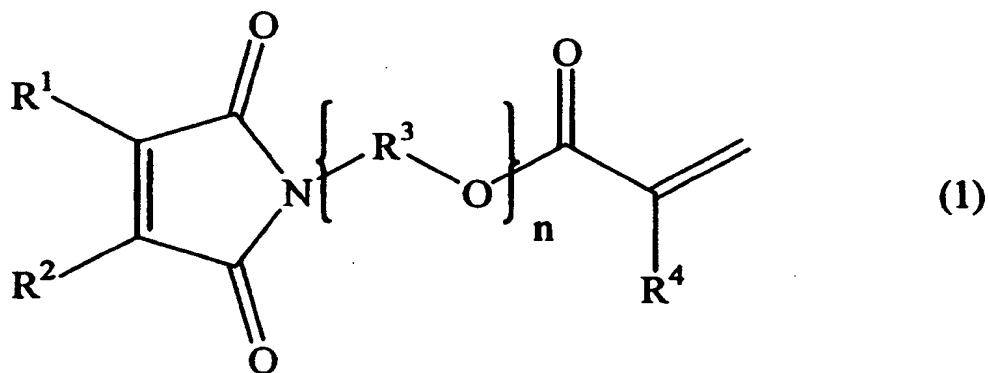
以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書では、アクリレート又はメタクリレートを（メタ）アクリレートといい、アクリル酸又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸という。

#### 発明を実施するための最良の形態

##### ○イミド（メタ）アクリレート

本発明の組成物で使用する共重合体は、下記一般式（１）で表されるイミド（メタ）アクリレート〔以下単にイミド（メタ）アクリレートという〕を構成単量体単位とする共重合体である。



但し、式（１）において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数４以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数４以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、R<sup>3</sup>は炭素数１～６のアルキレン基で、R<sup>4</sup>は水素原子又はメチル基であり、nは１～６の整数である。

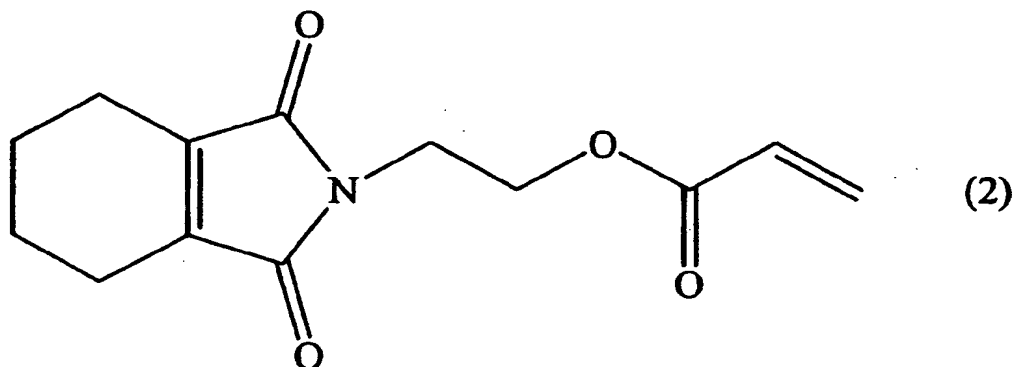
上記式（１）において、得られる共重合体が硬化性に優れることから、nとしては、１～２が好ましく、より好ましくは１である。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、エチレン性不飽和基含有単量体との共重合性に優れている点で、それぞれ独立した炭素数４以下のアルキル基、又は

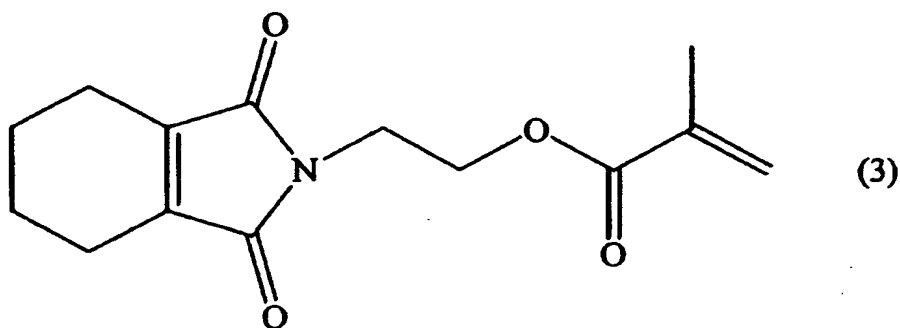
それぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましい。さらにイミド（メタ）アクリレートの製造が容易で、収率に優れ、又得られる共重合体が耐水性に優れたものとなる点で、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基が好ましく、より好ましくは基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 又は基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が好ましく、特に好ましくは基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

$\text{R}^3$ は炭素数1～6のアルキレン基であり、好ましいものとしては、エチレン基及びプロピレン基等が挙げられる。

イミド（メタ）アクリレートの好ましい例としては、下記式（2）及び式（3）で表される化合物等を挙げることができる。



式（2）の化合物は、式（1）において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が一つとなって炭素環を構成する基 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であり、 $\text{R}^3$ がエチレン基で $\text{R}^4$ が水素原子であり、 $n$ が1の化合物である。



式(3)の化合物は、式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ が一つとなって炭素環を構成する基 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ であり、 $R^3$ がエチレン基で $R^4$ がメチル基であり、 $n$ が1の化合物である。

イミド(メタ)アクリレートは、以下の文献及び特許に記載のある方法により、酸無水物、アミノアルコール及び(メタ)アクリル酸より製造することができる。

- ・加藤清ら、有機合成化学協会誌30(10), 897, (1972)
- ・Javier de Abajo ら、Polymer, vol 33(5), (1992)
- ・特開昭56-53119号公報、特開平1-242569号公報

製造原料として使用される酸無水物としては、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体、ジアルキルマレイン酸無水物及びその誘導体が挙げられる。収率に優れる点から、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物及びその誘導体が好ましい。

製造原料として使用されるアミノアルコールとしては、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン等のアルカノールアミン類及び2, 2'-アミノエトキシエタノール等が挙げられる。



## ○共重合体

本発明で使用する共重合体は、イミド（メタ）アクリレート 0.1 ～ 30 重量% 及びエチレン性不飽和基含有単量体（以下不飽和単量体という） 70 ～ 99.9 重量% を構成単量体単位とするものであり、好ましくはイミド（メタ）アクリレート 0.1 ～ 3 重量% 及び不飽和単量体 97 ～ 99.9 重量% を構成単量体単位とするものである。本発明で使用する共重合体は、上記式（1）で示したマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有し、その架橋硬化物は粘着剤として優れた物性を有するものである。又、イミド（メタ）アクリレートの共重合割合が 10 ～ 30 重量% と比較的多い場合には、弱粘着用途に使用することができる。

イミド（メタ）アクリレートの共重合割合が 0.1 重量% 未満であると、組成物の硬化物の架橋密度が少ないため凝集力が低下し、他方 30 重量% を超えると、組成物の硬化物の架橋密度が高くなりすぎ、硬化物が硬くなりすぎるため接着力が低下してしまう。

不飽和単量体としては、イミド（メタ）アクリレート以外の（メタ）アクリレート；不飽和カルボン酸；ビニルエステル；共役ジエン系単量体；（メタ）アクリロニトリル及び  $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体；塩化ビニル及び塩化ビニリデン等のハロゲン化エチレン性不飽和基含有化合物；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル及びマレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；アリルアルコール；並びにスチレン及び  $\alpha$ -メチルスチレン等のエチレン性不飽和基含有芳香族

化合物等が挙げられる。

イミド(メタ)アクリレート以外の(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、*i*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、*i*-ノニル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート及び*n*-ラウリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール共重合体のモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート；並びに(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド及び*N*-メトキシブチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ケイヒ酸及び無水マレイン酸等を挙げることができる。これらの中でも、安価であり、得られる粘着剤の性能が優れたものとなることから、(メタ)アクリル酸が好

ましい。

ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びパーサチック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

共役ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン及びイソブチレン等が挙げられる。

これら不飽和単量体は、2種以上を併用することもできる。

共重合体における、イミド(メタ)アクリレートと不飽和単量体の好ましい組み合わせとしては、イミド(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとからなる共重合体、イミド(メタ)アクリレート、エチレン及びビニルエステルとからなる共重合体、並びにイミド(メタ)アクリレートと共役ジエン系単量体とからなる共重合体等を挙げることができ、これらの中でもイミド(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとからなる共重合体が、接着性に優れるため好ましい。

本発明の組成物において、保持力及び粘着力に優れたものとなるため、共重合体としては、イミド(メタ)アクリレートと炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート及び必要に応じてこれら単量体と共重合体可能な単量体(以下その他単量体という)を構成単量体単位とする共重合体が好ましく、さらに当該共重合体において、アルキル(メタ)アクリレートが炭素数4～9のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートであるものが、イミド(メタ)アクリレートとの共重合性に優れ、得られる粘着剤組成物の粘着力に特に優れるためより好ましい。

その他単量体の例としては、不飽和カルボン酸、炭素数1～3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シアノ基含有ビニル単

量体、水酸基含有（メタ）アクリレート、不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル、アリルアルコール、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、グリシジル（メタ）アクリレート、塩化ビニル及び塩化ビニリデン等が挙げられる。

これらの中でも、不飽和カルボン酸が、得られる粘着剤組成物が、保持力に特に優れたものになる点で好ましい。

当該共重合体の共重合割合としては、イミド（メタ）アクリレート 0.1～30 重量%、炭素数 4～12 のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート 70～99.9 重量%及びその他単量体 0～50 重量%が好ましい。イミド（メタ）アクリレートの共重合割合が 0.1 重量%未満であるか、又はアルキル（メタ）アクリレートが 99.9 重量%を超えると、得られる粘着剤の凝集力が低下して、保持力が低下する場合がある。イミド（メタ）アクリレートの共重合割合が 30 重量%を超えるか、又はアルキル（メタ）アクリレートが 70 重量%に満たないと、得られる粘着剤の粘着力、保持力及びタックのバランスをとることが困難となる場合がある。又、その他単量体の共重合割合が 50 重量%を超えると、粘着力が低下する場合がある。

不飽和カルボン酸を共重合する場合の共重合割合としては、0.1～10 重量%が好ましい。

不飽和カルボン酸の共重合体割合が 0.1 重量%未満であると、得られる粘着剤の保持力、接着力が不足する場合があり、10 重量%を超えるとタック、接着力が低下する場合がある。

溶剤型粘着剤組成物の場合、共重合体の分子量としては、重量平均分子量で 1 万～100 万が好ましく、10 万～100 万がより好ましい。共重合体の重量平均分子量が 1 万に満たないと、接着力が低下する場合

があり、他方100万を超えると、組成物の粘度が高くなり過ぎ、塗工性が低下することがある。

尚、本発明において、重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略す）により測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した値である。

又、本発明の組成物においては、上記共重合体のガラス転移温度は $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、 $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることがより好ましい。共重合体のガラス転移温度が $-20^{\circ}\text{C}$ を超えると、粘着剤としてのタックが不足しやすくなる。

#### ○共重合体の製造方法

本発明で使用する共重合体は、種々の方法で製造可能であり、従来の製造方法で上記単量体を重合したものであれば良く、具体的には、溶液重合、乳化重合及び懸濁重合等が挙げられる。

溶液重合法を採用する場合の具体的な方法としては、使用する原料単量体を有機溶剤に溶解させ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

乳化重合法を採用する場合の具体的な方法としては、使用する原料単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して分散させ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法、及び使用する原料単量体を水性媒体中に乳化剤を使用して分散して水性乳濁液とし、当該水性乳濁液を水性媒体中に添加しつつ、熱ラジカル重合開始剤の存在下に加熱攪拌する方法等が挙げられる。

いずれの場合も、必要に応じて、重合体の分子量を調節するために連鎖移動剤を使用することができる。さらに、必要であれば、増粘剤、架

橋剤、防腐剤、防錆剤、顔料、可塑剤、濡れ剤、充填剤、凍結防止剤、高沸点溶剤及び消泡剤等を適宜添加してもよい。

有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、酢酸エチル、メタノール及びジメチルホルムアミド等が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤の例としては、熱によりラジカル種を発生する、過酸化物、過硫酸塩化合物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられる。過硫酸塩化合物の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキソ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩等が挙げられる。

連鎖移動剤としては、ドデシルメルカプタン、キサントゲン酸ジスルフィド、ジアゾチオエーテル及び2-プロパノール等が挙げられる。

#### ○活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物

本発明の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物は、前記共重合体を含含有してなるものであり、有機溶剤の溶液の形態でも、エマルションの形態でも使用できる。

粘着剤組成物における共重合体の割合としては、組成物中の共重合体が30～80重量%が好ましく、45～80重量%がより好ましい。

溶剤型粘着剤組成物においては、共重合体の割合として、組成物の粘度が、25℃、12rpmの条件で、B型粘度計により測定された粘度

が50～20000cpsとなる様な割合が、塗工性に優れるため好ましい。

本発明の組成物には、硬化物の接着性能を高めるため、又は組成物の感度を調整するため、反応性不飽和基を有する化合物を配合しても良い。

反応性不飽和基を有する化合物の例としては、アクリル系モノマー、オリゴマー等が挙げられる。

アクリル系モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物のアクリレート類及びそのハロゲン核置換体；エチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート；並びにトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオール及びそのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

アクリル系オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー及びエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリオールと有機ポリイソシアネート反応物に対して、さらにヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートを反応させた反応物等が挙げられる。ここで、ポリオ

ールとしては、低分子量ポリオール、ポリエチレングリコール及びポリエステルポリオール等があり、低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が挙げられ、ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、これら低分子量ポリオール又は／及びポリエーテルポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との脱水縮合物が挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の低分子量ポリオール、並びにこれらのアルキレンオキシド付加物等のポリオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分とからの反応物等が挙げら



れる。

エポキシアクリレートは、エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸を付加反応させたもので、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエポキシ（メタ）アクリレート、フェノールあるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ（メタ）アクリレート、ポリエーテルのジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加反応体等が挙げられる。

反応性不飽和基を有する化合物の配合割合としては、共重合体 100 重量部に対して 50 重量部以下が好ましく、より好ましくは 20 重量部以下である。

本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射により架橋硬化させるものであり、前記した通り使用する共重合体がマレイミド基を有するため、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。

光重合開始剤を配合する場合において、光重合開始剤としては、ベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノン類及びキサントン類等が挙げられる。光増感剤としては、安息香酸系及びアミン系光増感剤等が挙げられる。これらは、2 種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの配合割合としては、共重合体 100 重量部に対して、又反応性不飽和基を有する化合物を配合する場合は、共重合体と反応性不飽和基を有する化合物の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部が好ましい。

又、組成物には、用途に応じて消泡剤、増粘剤、潤滑剤、成膜助剤、

繊維助剤、洗浄剤、帯電防止剤、均染剤、湿潤剤及びレベリング改良剤等の一般的な添加剤を併用することができる。

本発明の組成物においては、その硬化物の粘着性能を高めるために、粘着付与剤を含有させることもできる。粘着付与剤としては種々のものを使用でき、例えば、ロジン系樹脂やテルペン系樹脂等の天然樹脂及びその誘導体、並びに石油樹脂等の合成樹脂を挙げることができる。

#### ○粘着剤組成物の使用方法

本発明の組成物の使用方法は、従来活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物で行われている方法に従えばよい。

例えば、紙、プラスチックフィルム又は金属箔等を基材又は支持体として、従来公知のロールコーティング、ダイコーティング及びナイフコーティング等の方法により、本発明の組成物を支持体表面に塗布し、塗布層を乾燥させた後、活性エネルギー線を照射して硬化させる方法が挙げられる。

本発明の組成物の塗工量も、使用する用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましい塗工量としては $5 \sim 200 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。

活性エネルギー線としては、紫外線、X線及び電子線等が挙げられ、安価な装置を使用できることから、紫外線を使用することが好ましい。紫外線により硬化させる場合の光源としては、様々なものを使用することができ、例えば高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ及びカーボンアーク灯等が挙げられる。

本発明の組成物の用途としては、優れた保持力を有するため、偏向板、液晶ディスプレイ、光学部品、時計部品、複合材、貼り合せガラス及び複層ガラス等で使用される基材の接着が挙げられる。

本発明の組成物は、前記の通り、その硬化物が保持力及び粘着性に優れるため、粘着シートの製造に好適に使用することができる。

本発明の組成物を粘着シートに使用する場合は、紙、セロハン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリスチレン、ポリイミド、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、ガラス、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、液晶ポリマー、ポリエーテルサルホン、エチレンビニルアルコール樹脂及びユリア・メラミン樹脂等が挙げられる。

粘着シートの製造方法としては、常法に従えば良く、基材に対して組成物を塗布し、塗布層を乾燥させた後、活性エネルギー線を照射して製造できる。塗布方法、塗布量及び活性エネルギー線の照射条件等は、上記と同様の条件及び方法に従えば良い。

粘着シートの種類としては、粘着ラベル、粘着テープ及び特殊粘着フィルム等に使用できる。

粘着ラベルの具体例としては、商標ラベル、品質表示ラベル、内容表示ラベル、リターナブルラベル、ネームプレート等の商品表示用、計量ラベル、ハンドラベル、値札・正札等の価格表示用、取扱説明ラベル、検査証ラベル、保証ラベル、改ざん防止用ラベル、配電図ラベル、目盛板ラベル、P L法警告ラベル等の説明・保証用、ステッカー（ウインドー用、車輛用、店頭用等）、マーク・装飾用ラベル、スタンプ、シール、ワッペン、ポスター、多層ラベル等の宣伝・販促用、帳票ラベル、電算機用ラベル、P O S用ラベル、工程・在庫管理ラベル等の管理用、両面・片面荷札ラベル、宛名ラベル、宅配用伝票ラベル等の荷札・宛名用、封緘用シール、キャップシール等の封緘用、案内標識ラベル、交通標識ラ

ベル、施設標識ラベル等の案内・標識用、トイレタリー関連ラベル、家電用ラベル、OA機器用ラベル等のリサイクル用、その他インデックスラベル（文具用、ビデオカセット用、フロッピーディスク用等）用、カラーサンプルラベル用、玩具（シール）用及び教材用等がある。

粘着テープとしては、ネームプレートテープ、金属建材用テープ、自動車用テープ等の表面保護用、半導体製造工程用テープ、電子部品の搬送用テープ、保護・マスキング用テープ、固定・接着用テープ、電気絶縁用テープ、結束・補修用テープ、導電性テープ等の電気・電子機器用、EPS（発泡ポリスチレンビーズ融着製品）ケース類への表示・封緘用、塗装マスキングテープ、養生マスキングテープ等の一般マスキング用、段ボール包装テープ等の封緘・包装用、事務用、その他自動車装飾用テープ、写真製版用テープ、スプライシングテープ等の用途、両面テープ及びセロハンテープ・OPPテープ等といった、一般的な結束・固定用途が挙げられる。

特殊粘着フィルムとしては、屋外広告フィルム、自動車用ストライプ、マーキングフィルム等の屋外耐久用、ポスター、インテリアフィルム、内装材等の一般壁装用、エレベーター内装フィルム、カウンター装飾フィルム、家具装飾フィルム、車輦内装フィルム、自販機装飾フィルム、キャッシュコーナー装飾フィルム、テーブル装飾フィルム等の内装化粧用、ウインドディスプレイフィルム、ステッカー、マーキングフィルム等の短期装飾用、屋外耐久性フィルム等の内照看板用、建物用日射遮蔽及び飛散防止フィルム用、保安用反射フィルム（自動車用、靴用、ヘルメット用等）用、自動車用等に水又は石鹼水で濡らしながら貼るウインドウフィルムとしての用途、その他、プリズム、ホログラムフィルム、蓄光フィルム及び発光フィルム等が挙げられる。

本発明の粘着剤組成物は、従来の溶剤型粘着剤のように、常温で反応してしまうポリイソシアネート化合物を架橋剤として使用するものや、エマルション型粘着剤でも、架橋剤を併用し、熟成工程を必要とする２液型の粘着剤とは異なり、構成成分の共重合体が常温暗所での反応性が無いため保存安定性に優れ、加熱等の熟成工程を必要としない、一液型の組成物として使用可能なものとなる。

又、本発明の粘着剤組成物は、活性エネルギー線の照射により、共重合体中のマレイミド基同士が分子間で架橋反応を起こし、その結果非常に優れた保持力を発現するものである。又、イミド（メタ）アクリレート共重合体割合を目的に応じて変化させることにより、保持力と粘着力のバランスを容易に調整することができる。尚、マレイミド基を有する共重合体が紫外線を照射することにより架橋反応を起こすことは、特開昭５２－９８８号公報及び特開昭５５－１６００１０号公報等により知られている。しかしながら、これら公報には、粘着剤の用途が全く記載されておらず、本発明は、マレイミド基を有する共重合体を含む組成物が、粘着剤という用途、特に粘着剤という好適に使用できることを見出してなるものである。

さらに、本発明の組成物は、活性エネルギー線により容易に硬化し、さらに紫外線により硬化させる場合でも、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するものである。これは、マレイミド基が、紫外線照射により水素引き抜き反応を起こし、ラジカルを発生させることが「Sonny Jonssonら、ラドテック' 95ヨーロッパ 予講集<アカデミックデイ> p. 34」等により知られているが、本発明における共重合体のマレイミド基も、光重合開始剤の配合がなくとも同様の機構でラジカルを発生し、マレイ

ミド基同士が架橋反応を起こすため、光重合開始剤を全く配合しないか又は少量の光重合開始剤の配合で、優れた硬化性を有するのである。

### 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。尚、以下の記載において、「部」は重量部を、「%」は重量%を意味する。

又、使用した単量体の略号の意味は以下のとおりである。

H A ; 2-エチルヘキシルアクリレート

B A ; ブチルアクリレート

H E A ; 2-ヒドロキシエチルアクリレート

A A ; アクリル酸

T P G D A ; トリプロピレングリコールジアクリレート

### ○実施例 1

#### 1) 粘着剤組成物の製造

攪拌機、温度計、冷却器を備えたフラスコに、室温で前記式(2)の化合物 0.5 g、B A 94.0 g、A A 5.0 g、H E A 0.5 g、酢酸ブチル 100 g、重合開始剤の 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.5 g (以下 A M B N という) を仕込み、均一に溶解させた。この後昇温して、85℃で2時間、95℃で1時間攪拌した。

得られた共重合体溶液は、固形分 50%、数平均分子量 52000、重量平均分子量 140000 であった。

得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。これを粘着剤 a 1 という。

#### 2) 粘着シートの製造

厚さ 25  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、乾燥

後における粘着剤層の厚さが $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように組成物a1を塗布し、次いで熱風循環式乾燥器にて $100^{\circ}\text{C}$ で120秒間乾燥した。

次いで、 $120\text{ W/cm}$ 集光型高圧水銀灯（1灯、高さ $10\text{ cm}$ ）下を $5\text{ m/min}$ のコンベアスピードで2パス通過することにより、組成物を塗工した側から紫外線を照射し、粘着シートを製造した。

得られた粘着シートを使用して、以下に従い、粘着力、保持力、タック及び臭気の評価を行った。それらの結果を表1に示す。

実施例1の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

・粘着力

上記粘着シート及び被着体としてステンレス板を用い、 $23^{\circ}\text{C}$ 、 $65\% \text{RH}$ の条件において、JIS Z-0237に準じて $180^{\circ}$ 度剥離強度を測定した。

・保持力

上記粘着シートを、ステンレス板に接着面積が $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ となるように貼付け、 $40^{\circ}\text{C}$ にて $1\text{ kg}$ の荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。

$40^{\circ}\text{C}$ 、48時間後にも保持されていた場合には、別途 $80^{\circ}\text{C}$ にて $1\text{ kg}$ の荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定し、その保持時間を保持力とした。 $80^{\circ}\text{C}$ で48時間後にも保持されていた場合には、 $80^{\circ}\text{C}$ 保持時間48時間以上とし、初期貼付け位置からのずれ幅を測定した値を併記した。

・タック

上記粘着シートを用い、JIS Z-0237の球転法に準じて $23^{\circ}\text{C}$ 、 $65\% \text{RH}$ の雰囲気下で測定した。

## ・ 臭気

上記粘着シートのおいをかぎ、残存モノマーの臭気を評価した。

○：臭気はまったく無い、△：わずかににおう、×：臭気あり

## ○実施例 2 ～ 同 5

表 1 に示す構成の単量体を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法により共重合体を製造し、得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。

当該組成物を使用し、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 2 に示す。

実施例 2 ～ 同 5 の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

表 1

粘 着 剤	単 量 体						酢 酸 フ・チル	AMBN	固 形 分 (%)	M n *10 <sup>3</sup>	M w *10 <sup>3</sup>
	(2) <sup>1)</sup>	(3) <sup>2)</sup>	BA	HA	HEA	AA					
a1	0.5		94.0		0.5	5.0	100	0.5	50	52	140
a2		1.5	93.0		0.5	5.0	100	0.5	50	45	128
a3	4.0			90.5	0.5	5.0	100	0.5	50	40	145
a4	8.0		92.0				100	0.5	50	40	160
a5	15.0		79.5		0.5	5.0	100	0.5	50	46	135

1) (2)：前記式(2)で表されるイミドアクリレート

2) (3)：前記式(3)で表されるイミドアクリレート

## ○実施例 6

実施例 1 で得られた共重合体溶液 100 部に対し、TPGDA を 2.5 部及びベンジルジメチルケタール 0.25 部を混合し、粘着剤組成物を製造した。これを粘着剤 a6 という。

粘着剤 a6 を使用し、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 2 に示す。

実施例 6 の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。



## ○実施例 7

水 40 g、ドデシルベンゼンスルホン酸〔花王（株）製、商品名ネオベレックス No. 25〕 4 g 及び、実施例 1 と同様の組成の単量体を使用して、プレエマルションを調製した。

攪拌機、温度計、冷却器及び滴下ロートを備えたフラスコに、水 48 g を仕込み、反応器内を窒素置換した後、80℃に昇温し、過硫酸アンモニウム 0.1 g を加え、次いで前記プレエマルションの 0.5% を加えて重合を開始した。重合が開始したことを確認した後、重合温度を 79～81℃に保ちながら、プレエマルションの残部（全量の 99.5%）と 10% 過硫酸アンモニウム 3 g とを連続的に 4 時間で滴下した。滴下終了後さらに 80℃で 2 時間保ち反応を終了した。

上記により得た共重合体エマルションを 25% アンモニア水で中和し、アルカリ可溶型増粘剤〔東亜合成（株）製、商品名 B-500〕を用いて粘度を 10,000 cps に調整し、粘着剤組成物を得た。この粘着剤組成物の固形分は 51.2%、pH は 7.2 であった。これを粘着剤 a7 という。

粘着剤 a7 を使用し、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 2 に示す。

実施例 7 の粘着剤組成物は、粘着力、保持力及びタックのいずれにも優れ、さらに硬化塗膜が臭気を有しないものであった。

表 2

実施例	粘着剤	粘着力 (gf/inch)	保持力			タック	臭気
			40℃	80℃	ずれ幅		
1	a 1	7 7 0	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
2	a 2	4 8 8	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
3	a 3	3 3 3	>48hr	>48hr	ずれ無し	4	○
4	a 4	3 0 2	>48hr	>48hr	ずれ無し	4	○
5	a 5	1 0 5	>48hr	>48hr	ずれ無し	3	○
6	a 6	7 0 5	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○
7	a 7	6 2 0	>48hr	>48hr	ずれ無し	5	○

## ○比較例 1 及び同 2

実施例 2 及び同 3 で得られた粘着剤組成物（粘着剤 a 2 及び同 a 3）を使用し、実施例 1 において、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に組成物を塗布して乾燥した後、紫外線を照射しないものを粘着シートとした。

当該粘着シートを使用して、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 1 及び同 2 では、いずれも粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

## ○比較例 3 ～同 5

表 3 に示す単量体を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法により共重合体を製造し、得られた共重合体の溶液を粘着剤組成物とした。

当該組成物を使用して、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

共重合体として、イミドアクリレートの共重合割合が本発明の下限に満たないものを使用した比較例 3 は、粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

共重合体として、イミドアクリレートの共重合割合が本発明の上限を超えるものを使用した比較例 4 は、硬化塗膜の臭気はないが、粘着力及びタックの乏しいものであった。イミドアクリレートの効果により、フィルムの凝集力は高いものと考えられるが、ステンレス板への接着強度が低いために、荷重を掛けた直後に落下してしまい、保持力の測定値も低いものであった。

共重合体として、イミドアクリレートの共重合しないものを使用した比較例 5 は、粘着力及びタックには優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

表 3

粘着剤	単量体						酢酸 ブチル	AM BN	固形分 (%)	Mn *10 <sup>3</sup>	Mw *10 <sup>3</sup>
	(2) <sup>1)</sup>	(3) <sup>2)</sup>	BA	HA	HEA	AA					
b1	0.05		94.5		0.5	5.0	100	0.5	50	47	111
b2	35.0		59.5		0.5	5.0	100	0.5	50	45	154
b3			94.5		0.5	5.0	100	0.5	50	40	109

1) (2) : 前記式 (2) で表されるイミドアクリレート

2) (3) : 前記式 (3) で表されるイミドアクリレート s

#### ○比較例 6

比較例 5 で得られた粘着剤組成物 (粘着剤 b 3) を使用し、実施例 1 において、ポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に組成物を塗布して乾燥した後、紫外線を照射しないものを粘着シートとした。

当該粘着シートを使用して、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 6 の粘着剤組成物は、粘着力及びタックは優れるものの、保持力に乏しく、又塗膜が原料共重合体の未反応モノマーに由来する臭気を有するものであった。

## ○比較例 7

比較例 5 で得られた共重合体溶液 100 部に対し、ベンジルジメチルケタール 0.25 部を混合し、粘着剤組成物を製造した。これを粘着剤 b 4 という。

粘着剤 b 4 を使用し、実施例 1 と同様に粘着シートを製造し、実施例 1 と同様に評価した。それらの結果を表 4 に示す。

比較例 7 の粘着剤組成物は、粘着力及びタックは優れるものの、保持力に乏しく、又硬化塗膜が原料共重合体の未反応モノマー及び光重合開始剤の分解物に由来する強い臭気を有するものであった。

表 4

比較例	粘着剤	粘着力 (gf/inch)	保持力			タック	臭気
			40℃	80℃	ずれ幅		
1 *	a 2	607	1min 以下	—	—	7	△
2 *	a 3	455	1min 以下	—	—	6	×
3	b 1	647	1min 以下	—	—	4	△
4	b 2	10	1min 以下	—	—	< 2	○
5	b 3	655	1min 以下	—	—	7	△
6 *	b 3	567	3min	—	—	7	△
7	b 4	655	1min 以下	—	—	7	×

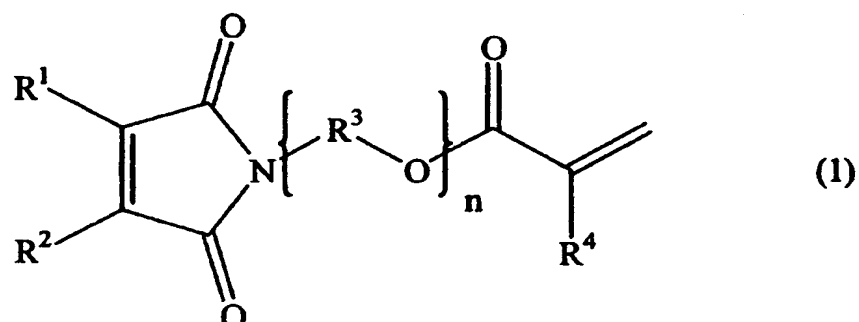
\*：粘着シート製造時に、紫外線照射を行わなかった。

産業上の利用分野

本発明の粘着剤組成物は、1 液型の組成物として使用可能で、保存安定性に優れ、更には使用に際して加熱・熟成等の工程を必要とせず、その硬化物が、優れた接着力及び保持力を有し、臭気がほとんど無いものであり、特に強い保持力が求められ、残存する臭気が問題となる粘着シート等の用途に極めて好適なものである。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるイミド(メタ)アクリレート0.1～30重量%及びエチレン性不飽和基含有単量体70～99.9重量%を構成単量体単位とする共重合体からなる活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。



但し、式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立した水素原子若しくは炭素数4以下のアルキル基、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基、又はそれぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。又、 $R^3$ は炭素数1～6のアルキレン基で、 $R^4$ は水素原子又はメチル基であり、 $n$ は1～6の整数である。

2. 上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート0.1～30重量%、炭素数4～12のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート70～99.9重量%及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能な単量体の0～50重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

3. 上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート0.1～3重量%

及びエチレン性不飽和基含有単量体 97～99.9 重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 1 項記載の活性エネルギー線硬化型粘着剤組成物。

4. 上記共重合体が、イミド(メタ)アクリレート 0.1～3 重量%、炭素数 4～12 のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート 97～99.9 重量%及び必要に応じてこれら単量体と共重合可能な単量体の 0～50 重量%を構成単量体単位とする共重合体であることを特徴とする請求の範囲第 2 項記載の活性エネルギー線硬化型感圧粘着剤組成物。

5. 基材と、請求の範囲第 1～4 項のいずれかに記載の組成物から形成された塗布層に活性エネルギー線を照射して架橋硬化させた粘着剤層とを有してなる粘着シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06650

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09J135/00, C09J133/06, C06J7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09J1/00-C09J201/10,  
C08L1/00-c08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), WPI/L(QUESTEL), REGISTRY(SYN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO, 98/58912, A (Toagosei Co., Ltd.), 30 December, 1998 (30.12.98), Claims; Industrial Applicability & AU, 9880362, A	1-5
P,X	JP, 11-140108, A (Toagosei Co., Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims; [0007], [0047] (Family: none)	1-5
X	JP, 6-67417, A (Okamoto Kagaku Kogyo K.K.), 11 March, 1994 (11.03.94), Claims; [0009], [0038] (Family: none)	1-5
X	US, 4629773, A (Ciba-Geigy Co.), 14 March, 1983 (14.03.83), Claims; column 4, lines 52-66 & JP, 58-43951, A & EP, 72780, A2	1-5
A	US, 4416975, A (Ciba-Geigy Co.), 22 November, 1983 (22.11.83), Claims & JP, 57-177140, A & EP, 62610, A2	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 February, 2000 (22.02.00)Date of mailing of the international search report  
07 March, 2000 (07.03.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06650

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 4626497, A (Ciba-Geigy Co.), 02 December, 1986 (02.12.86), Claims & JP, 55-160010, A & EP, 21019, A2	1-5
A	US, 5006621, A (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien), 09 April, 1991 (09.04.91), Claims & JP, 1-284514, A & EP, 334155, A2	1-5



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06650

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C09J135/00, C09J133/06, C09J7/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C09J1/00-C09J201/10,  
C08L1/00-C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI/L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO, 98/58912, A (東亜合成株式会社), 30. 12月. 1998 (30. 12. 98), 請求の範囲、産業上の利用の可能性 &AU, 9880362, A	1-5
P, X	JP, 11-140108, A (東亜合成株式会社), 25. 5月. 1999 (25. 05. 99), 特許請求の範囲、【0007】、【0047】 (ファミリーなし)	1-5
X	JP, 6-67417, A (岡本化学工業株式会社), 11. 3月. 1994 (11. 03. 94), 特許請求の範囲、【0009】、【0038】 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 02. 00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4V

9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4 6 2 9 7 7 3, A (Ciba-Geigy Co.) , 14. Mar. 1983 (14. 03. 83) , CLAMES, COLUMN4 LINE52-66 &JP, 58-43951, A &EP, 72780, A2	1-5
A	US, 4 4 1 6 9 7 5, A (Ciba-Geigy Co.) , 22. Nov. 1983 (22. 11. 83) , CLAMES, &JP, 57-177140, A &EP, 62610, A2	1-5
A	US, 4 6 2 6 4 9 7, A (Ciba-Geigy Co.) , 2. Dec. 1986 (02. 12. 86) , CLAMES, &JP, 55-160010, A &EP, 21019, A2	1-5
A	US, 5 0 0 6 6 2 1, A (Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien) , 9. Apr. 1991 (09. 04. 91) , CLAMES, &JP, 1-284514, A &EP, 334155, A2	1-5